

540927

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

29 JUN 2005

(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063303 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 5/02 (71) 出願人 および
(72) 発明者: 吉野 明広 (YOSHINO, Akihiro) [JP/JP]; 〒464-0053 愛知県 名古屋市千種区田代町 字岩谷 38-41 Aichi (JP). 近藤 駿米雄 (KONDO, Kumeo) [JP/JP]; 〒460-0002 愛知県 名古屋市中区丸の内 1 丁目 4 番地 29 号 有限会社 アイ・オーアイ内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016238
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 内藤 哲寛 (NAITO, Tetsuhiro); 〒460-0022 愛知県 名古屋市中区金山一丁目 9 番 15 号 内藤特許事務所 Aichi (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-4068 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社 アイ・オーアイ (YUGENKAISHA I・OI) [JP/JP]; 〒460-0002 愛知県 名古屋市中区丸の内 1 丁目 4 番地 29 号 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: BONDING AID FOR POLYAMIDE RESIN AND METHOD OF BONDING WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂の接合助剤、及びこれを用いた接合方法

試験No. c.	a 接合助剤有		b 接合助剤なし (比較例)	
	ナイロン6樹脂 d	ナイロン66樹脂 e	ナイロン6樹脂 f	ナイロン66樹脂 g
No. 1	21.6	18.2	2.9	1.7
No. 2	12.7	20.0	2.8	1.7
No. 3	20.1	18.0	4.1	1.1
No. 4	15.6	18.4	3.2	1.7
No. 5	19.1	15.9	3.9	1.4
h 平均	17.8	18.1	3.4	1.5
i 偏差	3.6	1.4	0.6	0.3

a...WITH BONDING AID
b...WITHOUT BONDING AID (COMPARATIVE EXAMPLE)
c...TEST NO.
d...NYLON-6 RESIN
e...NYLON-66 RESIN
f...NYLON-6 RESIN
g...NYLON-66 RESIN
h...AVERAGE
i...DEVIATION

単位: MPa
UNIT: MPa

(57) Abstract: A bonding aid for polyamide resins which, when a surface of a molded polyamide resin is to be bonded to another polyamide resin, is applied to the surface in order to ensure a strength of bonding between both. The bonding aid comprises: an organic solvent in which polyamide resins are soluble; and a compound (1) incorporated therein which cleaves hydrogen bonds of the molded polyamide resin while helping the dissolution.

[続葉有]

WO 2004/063303 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ポリアミド樹脂成形品の接合予定面に別のポリアミド樹脂を接合する際に、両者の接合強度を確保するために、前記接合予定面に塗布するポリアミド樹脂の接合助剤であって、ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤に、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物 (1) を含ませた構成とする。

明細書

ポリアミド樹脂の接合助剤、及びこれを用いた接合方法

技術分野

【0001】 本発明は、ナイロン(商品名)に代表されるポリアミド樹脂
5 成形品の接合強度を高めるために、接合予定面に塗布するその接合助剤、及
びこれを用いた接合方法に関するものである。

背景技術

【0002】 一般に、分子内に繰り返し単位としてアミド結合を有する
線状高分子をポリアミドといい、そのなかでも脂肪族鎖を主とするポリアミ
10 ドは、「ナイロン」の商品名で樹脂として広く流通しており、代表的なものに
ナイロン66やナイロン6等がある。ポリアミド樹脂は、異なる高分子鎖の
アミド結合間で水素結合が形成されうる結晶性の高分子であって、その結晶
構造は、前記アミド結合同士が同一平面内で規則的に水素結合するのと同
時に、各平面が層状に配置して構成される堅牢なものである。このアミド結
15 合による極性及び前記結晶構造によって、ポリアミド樹脂は、ガソリン、オ
イルなどの炭化水素系溶剤に対して優れた耐性があり、また、比較的耐熱性
が高く、しかも材料強度を有しているので、自動車部品、機械部品等に好適な
樹脂材料として広く用いられている。そして一度の型成形では成形不可能な
(たとえばアンダーカット)形状を有する部品を形成するためには、対応する
20 形状部分を個別にポリアミド樹脂で成形する必要が生じるが、強固な接合強
度を得るためにその接合予定面を熱処理し、溶着に近い形でポリアミド樹脂
同士を接合する方法が従来用いられていた。

【0003】 しかしながら、上記した方法に準じて、例えばポリアミド

樹脂であるナイロン6を使用して、金型にセットしたナイロン6の既成形品に対して、付加成形部分となる熔融状態のナイロン6を射出充填し、両者を接合しようとしても、両者は、接合するものの接合強度は不十分である。また接合せずに冷えると分離したりする。理由は以下のとおりである。前記既

5 成形品の端面であって、接合予定面を形成するナイロン6高分子鎖のアミド結合は、前記同一平面内で相互に水素結合すべき隣接する相手の高分子鎖が存在しないので、水素結合していない遊離状態の部分がある。

【0004】 また、付加成形部分となるナイロン6の熔融樹脂を金型中に射出充填するためには、この金型を加熱して所定の温度に保ちながら下準備

10 する必要があるが、前記既成形品の接合予定面を形成するナイロン6の前記遊離状態のアミド結合は、この熱処理時に、水素結合の相手になるべく探して会合しようとし、自身のナイロン6の高分子鎖に向けて手当たり次第に無定形に水素結合してしまう。

【0005】 このようにして、本来付加成形部分の熔融状態にあるナイロン6のアミド結合と水素結合するはずの既成形品の接合予定面にあるアミド結合は、無定形ではあるものの、自身のナイロン6高分子鎖間において、既に水素結合を形成した状態で金型にセットされている。よって、金型中に射出される付加成形部分の熔融状態にあるナイロン6のアミド結合は、射出後に金型内で冷却されると共に、自身の高分子鎖において相互に水素結合し、

20 結果的に、既成形品のナイロン6と熔融樹脂のナイロン6とが各々個別に結晶化するので、両者は接合しにくい。

【0006】 同様の問題は、ポリアミド樹脂成形品同士を超音波溶着する場合にも当てはまる。即ち、超音波による振動エネルギーを両接合予定面に集中させ、この部分のポリアミド樹脂同士を加熱して僅かに熔融させながら

25 相互に水素結合させた後に、冷却して接合するはずが、上記したように熱処理される過程で、各ポリアミド樹脂成形品が、個別に結晶化してしまう。よ

って、より効率よくエネルギーを集中させて十分に溶着させるために、前記接合予定面に、当接面積を確保する多数のエッジを精密に加工する等の処理が行われているが、両ポリアミド樹脂成形品は、接合するものの強度的には不十分である。

5 【0007】 なお、ポリアミド樹脂成形品を用いて、適度な接合強度をもたらす接合方法としては、抵抗溶着方法がある。被成形品の外形状に沿って、導電線を組み込み、通電して導電線を発熱させ熱線とし、被成形品を熔融させながら、その上からポリアミド熔融樹脂を金型中に射出充填して成形する方法である。しかし、導電線を組み込む作業効率が非常に悪く、コスト高となる。
10

【0008】 従って、本発明は、ポリアミド樹脂同士を、十分な接合強度を有して接合することを課題としている。

発明の開示

15 【0009】 上記目的を達成するため、請求項1に記載の本発明は、ポリアミド樹脂成形品の接合予定面に別のポリアミド樹脂を接合する際に、両者の接合強度を確保するために、前記接合予定面に塗布するポリアミド樹脂の接合助剤であって、ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤に、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物(1)が含まれることを要旨とする。

20 【0010】 ここで有機溶剤としては炭素数1～6のアルコール類、炭素数1～6のケトンまたはアルデヒド類、炭素数1～6のニトリル類が挙げられ、具体的にはメタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル等が有効である。これらの有機溶剤は、極僅かにポリアミド樹脂を溶解可能なポリアミド樹脂の貧溶媒である。化合物(1)としては、一価ないし三価のフェノール類等が上げられるが、他の価数を有するものでもよい。
25

【0011】 請求項1の発明によれば、以下の効果が得られる。ポリアミド樹脂の成形品の接合予定面と別のポリアミド樹脂を接合する際に、本請求項1の接合助剤を前記接合予定面に塗布することによって、ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物(1)(以下の説明において、単に「化合物(1)」とも記す)が、該接合予定面の隣接するポリアミド高分子鎖のアミド結合間の水素結合を切断しながら、その水素結合を切断されたアミド結合や、水素結合していない遊離状態のアミド結合と水素結合するために、接合予定面のアミド結合同士が再び水素結合してしまうことを防止できる。また、有機溶剤は、接合予定面に接合助剤を薄く塗るために必要である。

【0012】 ここで、上記した前記化合物(1)の接合予定面への作用は、赤外線吸収スペクトル等で分析することによって確認でき、熱処理工程までその作用が維持されることが解かっている。例えば、ポリアミド樹脂の成形品の接合予定面を熱処理しながら別のポリアミド樹脂と接合する方法としては、金型にセットしたポリアミド樹脂の既成形品に対して、付加形成部分の熔融状態のポリアミド樹脂を射出充填し、両者を接合する方法がある。このような場合、接合助剤を塗布された前記既成形品の接合予定面は、金型内で加熱されてもなおアミド結合間の水素結合が切断された活性状態を維持することができる。よって、既成形品のポリアミド樹脂は、接合助剤の塗布前と比較すると、その接合予定面においてより非晶化された状態となって、金型中に射出される付加成形部の熔融状態にあるポリアミド樹脂のアミド結合と共に無定形状態になり易く、加熱後に金型中で冷却される過程で、両者間で水素結合しながら再結晶化を促されるので、ポリアミド樹脂同士を一体物の材料強度と遜色ない接合強度で接合することが可能となる。

【0013】 請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の発明において、前記接合助剤には、ポリアミド樹脂が溶解して含まれていることを要旨とする。ここでポリアミド樹脂は、前記ポリアミド樹脂成形品と同等のものが望

ましい。

【0014】 請求項2の発明によれば、請求項1の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。前記接合助剤は、接合予定面のポリアミド樹脂を僅かに溶解しながら、接合予定面のポリアミド樹脂の結晶を解きほぐし、ポリアミド樹脂のアミド結合間の水素結合を切断し、さらに溶解された成形品のポリアミド樹脂が元々含まれるポリアミド樹脂の溶解を促して接合予定面の元々の凹凸を軽減するのでポリアミド樹脂自身で接合予定面を物理的に平滑に変形できる。よって、接合予定面と接合されるポリアミド樹脂とが、「面」に近い状態で接触できる面積が大きくなり、接合強度の信頼性を高めることができる。

【0015】 請求項3に記載の本発明は、請求項1に記載の発明において、前記接合助剤には、前記ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物(1)の水素結合を切断する作用を維持する化合物(2)が含まれていることを要旨とする。ここで化合物(2)としては、有機酸等が上げられる。具体的には、蟻酸、カルボン酸等であり、より具体的には、フェノールの一価ないし三価カルボン酸誘導体等が上げられるが他の価数を有するカルボン酸でも良い。

【0016】 請求項3の発明によれば、請求項1の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物(1)がフェノール類の場合、そのアニオンがベンゼン環と共鳴して安定化することにより、解離した後に酸化・分解しやすく、その本来の作用が失効する恐れがある。従って、化合物(1)の水素結合を切断する作用を維持するために、化合物(1)より小さな pK_a を示す化合物(2)を添加し、その化合物(2)自身を解離させることにより、フェノール類の酸化・分解を防止でき、ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物の作用を失効させない。よって、化合物(1)の作用を持続でき、接合強度の信頼性が高

まる。なお、以下の説明において、前記化合物（１）の水素結合を切断する作用を維持する化合物（２）を、単に「化合物（２）」と記す。

【００１７】 請求項４に記載の本発明は、請求項１に記載の発明において、前記接合助剤の有機溶剤は、分子量が１２０以下である有機溶剤であること
5 を要旨とする。

【００１８】 請求項４の発明によれば、請求項１の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。分子量が１２０以下の有機溶剤は、比較的分子が小さく、容易にポリアミド樹脂に接近可能であって、その分子間力に打ち勝って中に進入し易く、かつ蒸発し易い。よって、接合助剤中の化合物（１）や溶解しているポリアミド樹脂が、接合予定面のポリアミド樹脂と水素結合しやすくなって、接合強度の信頼性を高めることができる。
10

【００１９】 請求項５に記載の本発明は、請求項１に記載の発明において、前記有機溶剤は複数種類よりなる有機溶剤の混合溶剤であることを要旨とする。

【００２０】 請求項５の発明によれば、請求項１の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。有機溶剤を複数種類混合することによって、それらの混合有機溶剤は、（１種類の有機溶剤だけの場合と比較すると）接合助剤の塗布作業に支障の無い蒸気圧に調整することができる。塗布後１分前後（室温
15 ２０度前後を想定して）は溶液状態を保つので、塗布直後の成形品のポリアミド樹脂の溶解を促し、化合物（１）や溶解しているポリアミド樹脂と接合予定面のポリアミド樹脂との水素結合がより速やかに進行する。
20

【００２１】 請求項６に記載の本発明は、請求項１に記載の発明において、前記ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（１）は、１，３ジヒドロキシベンゼン（ＣＡＳ番号；ＲＮ〔１０８－４６－３〕）又は／及び ３，
25 ５ジヒドロキシベンゼンカルボン酸（ＣＡＳ番号；ＲＮ〔９９－１０－５〕）であることを要旨とする。

【0022】 請求項6の発明によれば、請求項1の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。1, 3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号; RN [108-46-3])及び3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸は、比較的大きな極性を示す水酸基又はカルボキシル基を有しており、良好にポリアミドのアミド結合と水素結合できる。また、1, 3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号; RN [108-46-3])は昇華性を有している。1, 3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号; RN [108-46-3])は、接合助剤を接合予定面に塗布した後、少しずつ昇華し、ポリアミド樹脂であるたとえばナイロン類の熱変形温度や成形温度は、さらに高温であるので、ポリアミド樹脂を熱処理する過程ではほぼ完全に蒸発する。

【0023】 一方、3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸(CAS番号; RN [99-10-5])は、1, 3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号; RN [108-46-3])と同様にベンゼン環及び水酸基を有しており、これら官能基に起因する同様の作用効果を有しているが、それぞれの水酸基のメタ位にカルボキシル基が結合したフェノールのカルボン酸誘導体であって、この特性により、pKa値は1, 3ジヒドロキシベンゼンの9.3よりも3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸の3.0の方が小さく昇華性も無い。よって、3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸は、ポリアミド樹脂が共に結晶化した後の接合面に残存するが、ポリアミド樹脂材料としての粘り強さを呈するのに都合よく非晶質ないし無定形の格子欠陥の領域を埋める。また、1, 3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号; RN [108-46-3])と3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸(CAS番号; RN [99-10-5])とを、適宜混合して使用すると、良好にポリアミドのアミド結合と水素結合する。

【0024】 請求項7に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、前記ポリアミド樹脂成形品は、ナイロン6又はナイロン66であって、前記

接合助剤に含まれるポリアミド樹脂は、前記ポリアミド樹脂成形品と同一であることを要旨とする。

【0025】 請求項7の発明によれば、請求項2の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。剛直でかつ対称な環状構造を有する脂肪族環や芳香族環と異なり、ナイロン6やナイロン66のアミド結合側鎖のメチレン基の配置には、ある程度自由度があるので、結晶化から非晶化或いはその逆に相転移する自由度も大きく、接合助剤中のポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物が作用し易く、十分な強度を得ることができる。また、前記接合助剤に含まれるポリアミド樹脂も成形品と同一のナイロン6又はナイロン66なので、接合予定面への挿入が容易となり、接合強度の信頼性を高めることができる。

【0026】 請求項8に記載の本発明は、請求項3に記載の発明において、前記接合助剤には、ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物(1)として、1,3ジヒドロキシベンゼンが含まれていて、1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])の水素結合を切断する作用を維持する化合物(2)は、3,5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸(CAS番号;RN[99-10-5])、かつ、及び/又はサリチル酸(CAS番号;RN[69-72-7])であることを要旨とする。

【0027】 請求項8の発明によれば、請求項3の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。3,5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸は、有機溶剤中で自身が解離することによって1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])のフェノール性水酸基の解離を抑えるとともに一部は1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])と相互に水素結合を形成し、有機溶剤が蒸発した後にもそれとの会合状態を維持するので、1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])の酸化及び昇華を同時に防げる。よって、化合物

(1) である 1, 3 ジヒドロキシベンゼン (CAS 番号; RN [108-46-3]) の作用が失効しない。しかも 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸 (CAS 番号; RN [99-10-5]) も、その水酸基部分及びカルボキシル基部分において化合物 (1) として作用することができ、接合予定面の非晶化を高めることができ、さらにその状態を維持することができる。

【0028】 また、接合助剤中のポリアミド樹脂も、1, 3 ジヒドロキシベンゼン (CAS 番号; RN [108-46-3]) と水素結合できるので、その昇華を防ぐ作用を有している。このようにして、接合助剤中の化合物 (1) の酸化・分解を防止して、接合助剤の品質を維持できる。接合助剤中の有機溶剤は、塗布後間もなく蒸発するが、1, 3 ジヒドロキシベンゼンがしばらく蒸発せず残存し、さらに 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸 (CAS 番号; RN [99-10-5]) が蒸発しないため、接合予定面のポリアミド樹脂表面の非晶状態を長時間維持できる。よって、接合する別のポリアミド樹脂と、接合される元の成形品のポリアミド樹脂とを、接合助剤の塗布直後に必ずしも接合処理しなくても、両者の接合強度が損なわれないので、多様な接合作業工程に対応できる。

【0029】 請求項 9 に記載の本発明は、請求項 4 に記載の発明において、前記有機溶剤は、重量%で 50 以上かつ 90 以下 であることを要旨とする。

【0030】 請求項 9 の発明によれば、請求項 4 の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。前記有機溶剤が重量%で 50 未満であると化合物 (1) もしくは化合物 (2) の溶解が困難であり、90 より大きくなるとポリアミド樹脂表面を変質させるだけの十分な化合物 (1) 又は化合物 (2) を含むことが困難である。

【0031】 請求項 10 に記載の本発明は、請求項 6 に記載の発明において、前記化合物 (1) は、重量%で 10 以上かつ 50 以下 であることを

要旨とする。

【0032】 請求項10の発明によれば、請求項6の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。前記化合物(1)が重量%で10未満であるとポリ
アミド樹脂表面を接合させるだけの改質が困難であり、50より大きくなる
と前記有機溶剤へ溶解させられない。

【0033】 請求項11に記載の本発明は、請求項7に記載の発明において、前記ポリアミド樹脂は、重量%で 0.005以上かつ1.000以下であることを要旨としている。

【0034】 請求項11の発明によれば、請求項7の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。前記ポリアミド樹脂が重量%で0.005未満であると接合する際の効果として現れにくく、1.000より小さくなると接合時の強度の安定性に優れる場合がある。実際の成果としては以下実施例で述べるものとする。

【0035】 請求項12に記載の本発明は、請求項5に記載の発明において、前記有機溶剤は2種類よりなり、相互の比率が、重量比で 0.01以上かつ100以下 であることを要旨としている。

【0036】 請求項12の発明によれば、請求項5の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。前記2種類の有機溶剤の比率が、0.01未満または100より大きいと混合した効果が現れにくい、0.01以上または100以下であると接合助剤の塗布作業に支障の無い蒸気圧に調整することができる。

【0037】 請求項13に記載の本発明は、請求項8に記載の発明において、1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])と3,5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸(CAS番号;RN[99-10-5])との相互の比率は、重量比で 0.001以上かつ1000以下 であることを要旨としている。

【0038】 請求項13の発明によれば、請求項8の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。1,3ジヒドロキシベンゼン(CAS番号;RN[108-46-3])と3,5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸(CAS番号;RN[99-10-5])との相互の比率が、0.001未満または1000より大きいと混合した効果が現れにくい、0.001以上または1000以下であると、1,3ジヒドロキシベンゼンより小さな pK_a を示す3,5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸を添加し、それ自身を解離させることにより、1,3ジヒドロキシベンゼンの酸化・分解を防止できるので、ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物の作用を失効させない。よって、接合予定面のポリアミド樹脂の水素結合が切断された状態を持続でき、接合強度の信頼性が高まる。

【0039】 請求項14に記載の本発明は、請求項1に記載の発明において、ポリアミド樹脂の接合助剤を用いた接合方法であることを要旨とする。ここで接合方法としては、被成形品の接合予定面に対して本件の接合助剤を塗布し、金型へセットし、射出充填を行う射出成形接合方法や、ポリアミド樹脂成形品に超音波振動を与えることで接合する超音波溶着方法等を指す。

【0040】 請求項14の発明によれば、請求項1の作用効果に加えて、以下の効果が得られる。産業界で多用されている射出成形接合法、超音波溶着工法等のポリアミド樹脂成形品の各種接合方法に対して本発明の接合方法を付加することにより、一体成形品と遜色の無い接合強度を得ることができる。すなわち従来不可能であった2部材の射出成形による強固な接合が可能になり、また超音波溶着工法では、その溶着接合部位が少量ですむために、接合面が綺麗な状態で接合が可能となる。また当該技術分野におけるコストダウンや工程削減での貢献度は多大である。また、請求項1に記載の接合助剤を用いることで、射出成形をはじめとするブロー成形、押出し成形など、種々の成形方法や、超音波溶着、振動溶着等の他、レーザー溶着、電磁

誘導ウェルダー等の接合面の加熱溶融により接合する方法によっても、強固に接合した複数の部材によるポリアミド樹脂加工製品を形作ることができる。これは、これまで一度の成形では形作ることができなかったアンダーカットの形状や中空成形品を接合することにより安価に容易に作成することができる。

図面の簡単な説明

図 1 (イ), (ロ) は、それぞれ試験片 T_1 の既成形品部 T_{11} 及び射出成形により接合された試験片 T_1 の斜視図である。

図 2 は、試験片 T_1 を成形するための金型 M の分離状態の斜視図である。

図 3 は、金型 M に既成形品部 T_{11} をセットした状態の断面図である。

図 4 は、実施例 1 ～ 11 の接合助剤の成分と、この接合助剤を使用した試験片 T_1 の試験結果を示す図である。

図 5 は、実施例 12 ～ 22 の接合助剤の成分と、この接合助剤を使用した試験片 T_1 の試験結果を示す図である。

図 6 は、実施例 23 ～ 33 の接合助剤の成分と、この接合助剤を使用した試験片 T_1 の試験結果を示す図である。

図 7 は、比較例 1 ～ 4 の成形条件及び試験結果を示す図である。

図 8 は、実施例 26 と実施例 18 の接合助剤を使用して試験片 T_1 を射出成形する場合における接合助剤塗布後から成形するまでの時間に対する接合強度（引張り強さ）の関係を示すグラフである。

図 9 は、接合助剤を塗布する前の接合予定面 3 の表面の AFM 測定結果である。

図 10 は、同じく、メタノールのみを塗布した接合予定面 3 の AFM 測定結果である。

図 11 は、同じく、接合助剤を塗布 5 分後の接合予定面 3 の AFM 測定結

果である。

図 1 2 は、同じく、接合助剤を塗布 2 4 時間後の接合予定面 3 の A F M 測定結果である。

5 図 1 3 は、同じく、接合助剤を塗布 9 6 時間後の接合予定面 3 の A F M 測定結果である。

図 1 4 は、超音波溶着用の第 1 及び第 2 の一組の試験片 T_{21} 、 T_{22} の分離状態の斜視図である。

図 1 5 は、同じく溶着時における断面図である。

10 図 1 6 は、接合された各試験片 T_{21} 、 T_{22} のせん断試験を行う状態を示す斜視図である。

図 1 7 は、図 1 6 の X - X 線断面図である。

図 1 8 は、第 1 実施例の接合助剤を使用した場合と、接合助剤を使用しない場合との試験片 T_2 の剪断力試験の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

15 【 0 0 4 1 】 以下、本発明の実施形態として、本発明に係る接合助剤と、図 1 に示す形状の試験片 T_1 を、接合助剤を使用してポリアミド樹脂で接合しながら射出成形する方法について説明する。図 1 に示されるように、試験片 T_1 は、均一な厚みで平面視においてダンベル型の形状を有しており、自身を長手方向に二分割した形状の片側の既成形品部 T_{11} を予め射出成形した
20 後に、そのくびれ部分の端面である接合予定面 3 に本発明に係る接合助剤を塗布した後、図 2 及び図 3 に示す金型 M 内へセットし、試験片 T_1 の残余の形状部分である付加成形部 T_{12} を、射出付加成形した試験片である。

【 0 0 4 2 】 金型 M は、上型 5 及び下型 6 よりなり、上型 5 及び下型 6 は、試験片 T_1 の約半分の厚みを有する形状に対応する凹部 5 a、6 a を有して
25 おり、両凹部 5 a、6 a を上下方向に対向させた状態で接触面を密着させ、

試験片 T_1 の形状に対応するキャビティが形成される。既成形品部 T_{11} は、下型 6 の凹部 6 a にセットされた状態で上型 5 を型締めされ、前記キャビティの残余の空間部分に付加成形部 T_{12} の形状に対応するキャビティ J が形成される。該キャビティ J には、ナイロン 6 の溶融樹脂が射出され、既成形品部 T_{11} の接合予定面 3 に付加成形部 T_{12} が接合される。なお、図 2 及び図 3 の 7 は、溶融樹脂をキャビティ J の内部に射出する射出ゲートである。

【0043】 既成形品部 T_{11} 及び付加成形部 T_{12} は、同形状であって、いずれも（長さ $L_1 \times$ 幅 $W_1 \times$ 厚さ $K_1 = 75 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ ）で、両者が接合された状態で全長 150 mm の試験片 T_1 を形成する。また、既成形品部 T_{11} 及び付加成形部 T_{12} を成形するポリアミド樹脂の原材料として、ナイロン 6 樹脂には、ノバミッド 101, 3CH5（三菱エンジニアリングプラスチックス社製）を使用した。ナイロン 66 にはノバミッド 3010SR（三菱エンジニアリングプラスチックス社製）を使用した。

【0044】 射出成形の成形条件は、以下のとおりである。成形機械には新潟鉄工 NN50Hypershot3000 を使用し、成形温度はナイロン 6（ノバミッド 101, 3CH5）射出ノズル部から順に 231-230-225-225℃とした。ナイロン 66（ノバミッド 3010SR）については同成形機械にて 280-275-275-270℃と設定した。いずれも金型温度に関しては 85℃を設定値とした。

【0045】 射出成形品の評価方法は以下のとおりである。試験片 T_1 はサンプル数 $N=5$ とし、室温 23℃、湿度 50% の恒温室内にて 48 時間放置した後に、すべての実施例及び比較例においては、同恒温室内にてインストロン型万能試験機「INSTRON 4505」（INSTON 社製）を使用して引張試験を行った。試験速度は 50mm/min とし、試験片 T_1 が破断に至るまでの最大引張り強さを測定した。

【0046】 【図 4】～【図 6】には、実施例 1～33 の接合助剤の成分

と、接合助剤を使用した試験片 T_1 の試験結果とが示され、【図 7】には、比較例 1 ～ 4 が示されている。【図 4】 ～ 【図 6】において、有機溶剤としてメタノールの分子量は (32.04) であり、イソプロピルアルコールの分子量は (60.10) であり、アセトニトリルの分子量は (41.05) であり、アセトンの分子量は (58.08) である。

【0047】 また、【図 7】に示される前記試験片 T_1 と同形状の（比較例 1）、（比較例 2）、（比較例 3）及び（比較例 4）の試験条件及び試験結果の詳細は、以下に示すとおりである。

（比較例 1）接合助剤を使用した試験片と同じ成形条件で、ナイロン 6 樹脂を一度の射出成形にて、全体を試験片 T_1 と同一形状に成形した試験片を使用した。試験結果として、引張り強さは 75.1MPa、標準偏差 0.3MPa であった。

（比較例 2）既成形品部 T_{11} の接合予定面 3 に接合助剤を塗布せずに、接合助剤を使用した試験片と同じ成形条件で、ナイロン 6 樹脂により付加成形部 T_{12} を射出付加成形しながら接合した試験片を使用した。試験結果として、引張り強さは 17.3MPa、標準偏差 9.8MPa であった。

（比較例 3）接合助剤を使用した試験片と同じ成形条件で、ナイロン 6 6 樹脂を一度の射出成形にて、全体を試験片 T_1 と同一形状に成形した試験片を使用した。試験結果として、引張り強さは 78.7MPa、標準偏差 1.6MPa であった。

（比較例 4）既成形品部 T_{11} の接合予定面 3 に接合助剤を塗布せずに、接合助剤を使用した試験片と同じ成形条件で、ナイロン 6 6 樹脂により付加成形部 T_{12} を射出付加成形しながら接合した試験片を使用した。試験結果として、引張り強さは 6.86MPa、標準偏差 1.6MPa であった。

【0048】 実施例 1 ～ 7 の各接合助剤は、ポリアミド樹脂を溶解可能な種類の有機溶剤と、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結

合を切断する一種類の化合物（１）とよりなる。実施例１４～１７の各接合助剤は、同様の二種類の有機溶剤に、同様の一種類の化合物（１）とよりなる。成形樹脂は、いずれもナイロン６樹脂である。試験結果として、ポリアミド樹脂一体物（比較例１）の材料強度と遜色ない接合強度で接合し、（比較例２）に対して圧倒的優位性を持った接合強度で接合している。

【００４９】 次に、実施例８～１０，１７～２２の各接合助剤は、ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤と、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（１）とに加えて、ポリアミド樹脂を含んでなる。実施例８～１０と実施例１７～２２との相違は、前者の有機溶剤は一種類であるのに対して、後者は二種類である点である。いずれの実施例においても、成形樹脂はナイロン６樹脂である。試験結果として、ポリアミド樹脂一体成形物（比較例１）の材料強度と遜色ない接合強度で接合し、（比較例２）に対して圧倒的優位性を持った接合強度で接合している。また実施例１～７の各接合助剤に対して引張り強さが高まっていると共に、標準偏差が低くなっていることから明白なように、接合強度の信頼性を高めることができる。

【００５０】 また実施例１３，２４～３０，３２，３３の各接合助剤は、ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤と、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（１）と、ポリアミド樹脂とに加えて、前記ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（１）の水素結合を切断する作用を維持する化合物（２）を含んでなる。成形樹脂は実施例３２，３３についてのみナイロン６６樹脂で、残りの全ての実施例はナイロン６樹脂である。試験結果として、ポリアミド樹脂一体成形物（比較例１，３）の材料強度と遜色ない接合強度で接合し、（比較例２，４）に対して圧倒的優位性を持った接合強度で接合している。また実施例１～７の各接合助剤に対し、接合強度の信頼性を高めることができる。

【0051】 また実施例14～22は、いずれも二種類の有機溶剤と一種類の化合物(1)とを含んでいるが、実施例14～16がポリアミド樹脂を含んでいないのに対して実施例17～22はポリアミド樹脂を含んでいる点異なる。ポリアミド樹脂を含んでいる実施例17～22は、これを含んでいない実施例14～16に対して引張り強さが高まっていると共に、標準偏差は低下しており、この点からも接合助剤の組成物としてのポリアミド樹脂の効果が判明している。

【0052】 また図8は、接合助剤を塗布し、ある時間経過ごとに成形を行い、試験を行った結果である。破線は化合物(2)を有さない実施例18の推移で、時間経過と共に接合強度が低下していくのに対し、実線は化合物(2)を有する実施例26の推移で、時間経過を伴ってもその接合強度が低下することなく維持されている。

【0053】 次に図面を使って、本発明における現象を追って説明していく。図1に示されるとおり、予め射出成形されている既成形品部 T_{11} は、そのくびれ部分であって、幅 W 及び厚さ K を有する端面に相当する接合予定面3に、ここでは実施例23の接合助剤を塗布する。塗布直後には、接合助剤が接合予定面3を極僅かに溶解し、そのナイロン6の結晶を解きほぐす。次に添加された1, 3ジヒドロキシベンゼンの水酸基、及び3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸の水酸基及びカルボキシル基が、解きほぐされたナイロン6樹脂の水素結合の手を捕まえる。この時、1, 3ジヒドロキシベンゼン及び3, 5ジヒドロキシベンゼンカルボン酸のベンゼン環は、ナイロン6のメチレン鎖となじみ易い疎水性の無極性基なので相互に自着し、水酸基の部分が、接合予定面3の表面に都合よく並ぶことができる。

【0054】 上述したように接合予定面3が僅かに溶解する様子は、5 μ mスケールのAFMで測定して確認できる。ここで、図9は、(接合助剤を塗布する前の)接合予定面3の表面のAFM測定結果であって、図10は、

メタノールのみを接合予定面 3 に塗布した後のものである。図示されるとおり、図 9 の上左端部の二つの三角形状部分等の先鋭状となって示されるノイズ（ $5\text{ }\mu\text{m}$ スケールでは、大きすぎて測定不可能な凸）部分は、図 10 においてなくなっており、メタノールによって接合予定面 3 のナイロン 6 が溶解したことが解かっている。また、接合助剤には、メタノールとイソプロピルアルコールの有機溶剤の他に、1, 3 ジヒドロキシベンゼン及び 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸が溶解しており、これらの化合物が、接合予定面 3 の溶解を促進する。接合助剤中のメタノール及びイソプロピルアルコールは、塗布後間もなく蒸発するが、1, 3 ジヒドロキシベンゼンがしばらく蒸発せず残存し、さらに 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸（CAS 番号；RN〔99-10-5〕）が蒸発しないため、接合予定面のポリアミド樹脂表面の非晶状態を長時間維持できる。よって、接合する別のポリアミド樹脂と、接合される元の成形品のポリアミド樹脂とを、接合助剤の塗布直後に必ずしも接合処理しなくても、両者の接合強度が損なわれないので、多様な接合作業工程に対応できる。

【0055】 上記したように接合予定面 3 が変形する様子も、前記 AFM で測定して確認されている。図 11 ないし図 13 は、接合助剤を塗布後の接合予定面 3 の AFM 測定結果であって、それぞれ 5 分後、24 時間後、96 時間後のものである。図示されるとおり、塗布 5 分後の接合予定面 3 の表面は、図 9 で示される上記ノイズがなくなり、なだらかな凹凸面に変形しており、24 時間、96 時間と時間が経過すると共に溶解が進行して、前記凹凸が更に平坦になっている。このように、乾燥した状態の接合予定面 3 に作用し続け、水素結合の相手の樹脂を変えながら、接合予定面 3 を溶解すると共に変形することは、ある程度長時間持続することが確認できた。

【0056】 また、接合予定面 3 のポリアミド樹脂の結晶性やアミド結合の会合状態は、赤外線吸収スペクトルによって確認できる。一般に、高分子

の赤外線吸収スペクトルにおいては、結晶領域に特有の吸収位置と非晶領域に特有の吸収位置を見出すことによって、その結晶化度を推定することができ、ナイロン6の結晶性の吸収は、 1030 、 936 cm^{-1} の各位置であり、これに対応する無定形の各吸収は、順に、 990 、 1139 cm^{-1} である。

5 (実施例23)の接合助剤を塗布した既成形品部 T_{11} の接合予定面3において、約3日間に亘ってその塗布前後におけるスペクトルの増減のみをプロットアウトしながら分析した結果、 1000 cm^{-1} 付近において、結晶性を示す吸収線が減少しながら、これと対になって代わりに無定形化したことを示す吸収線が増加し、 936 cm^{-1} 付近において、結晶性を示す吸収線が減少しながら、無定形化することによってこれと対になって代わりに増加する 1139 cm^{-1} の吸収線が確認できている。

10 【0057】 また、アミド結合による特徴的な吸収は、そのカルボニル基によるアミドIの吸収と、 $N-H$ による吸収とであって、それぞれの会合状態を示す吸収は、 1650 cm^{-1} 、 3360 cm^{-1} で、それらに対応して非会合状態を示す吸収は、 1690 cm^{-1} 、 3420 cm^{-1} である。上記したのと同様に赤外線吸収スペクトルで分析した結果、減少する 1650 cm^{-1} の吸収と、代わりに増加する非会合の 1690 cm^{-1} の一对の吸収が確認され、 $N-H$ の場合にも同様の一对の吸収が確認されている。

15 【0058】 次に、ポリアミド樹脂成形品同士を超音波溶着により接合する際に、本発明に係る接合助剤を接合面に塗布した場合と、これを塗布しない場合における接合強度を比較して、本発明に係る接合助剤の超音波溶着における接合効果の確認試験を以下のようにして行ったので、これについて説明する。試験片 T_2 は、第1及び第2の一组の試験片 T_{21} 、 T_{22} で構成され、図14及び図15に示される形状のものを使用した。第1試験片 T_{21} は、方
25 形状の基板部21に方形棒状の突出部22が一体に形成されて、突出部22の表面が接合面23となった板状のものであり、第2試験片 T_{22} は、第1試

試験片 T_{21} の方形状の基板部 2 1 と同一形状であって、その表面が接合面 2 4 となった板状のものである。第 1 試験片 T_{21} の基板部 2 1 及び第 2 試験片 T_{22} は、いずれも (長さ $L_2 \times$ 幅 $W_2 \times$ 厚さ $K_2 = 25 \times 17 \times 3 \text{ mm}$) である。第 1 試験片 T_{21} の突出部 2 2 の外形寸法 ($L_2 \times W_3$) 及び内形寸法 ($L_3 \times W_4$) は、それぞれ ($25 \times 12.6 \text{ mm}$), ($20.4 \times 8 \text{ mm}$) であると共に、前記突出部 2 2 の厚さ (K_3) は (1 mm) である。なお、第 1 及び第 2 の各試験片 T_{21} , T_{22} の各接合面 2 3, 2 4 は、成形されたままの状態であって、粗面加工 (接合面に凹凸を生じさせる加工) は、施さなかった。

【0059】 そして、第 1 試験片 T_{21} の接合面 2 3 の全面に、本発明の前記第 1 実施例の接合助剤を塗布した後に、第 1 試験片 T_{21} の接合面 2 3 と第 2 試験片 T_{22} の接合面 2 4 とを密着させて、上側の第 2 試験片 T_{22} に超音波振動機の振動子 2 5 を当てて振動を加えることにより、超音波溶着を行った。ここで、使用した超音波振動機は、「BRANSON 社製 8300」であり、溶着時間及び溶着力は、それぞれ (0.4 秒), (392 N) であった。

【0060】 また、図 1 6 及び図 1 7 に示されるように、上記のようにして接合した第 1 及び第 2 の各試験片 T_{21} , T_{22} の外側に、それぞれ別体の引張り具 2 6, 2 7 で覆い被せてその凹部 2 6 a, 2 7 a に、接合された各試験片 T_{21} , T_{22} をそれぞれ収容して、各引張り具 2 6, 2 7 を締結具 (図示せず) によって、各引張り具 2 6, 2 7 を、その引張方向のスライドのみを許容した状態で分離しないように締結する。各引張り具 2 6, 2 7 の対向する面には、それぞれ引張試験機の把持部によって把持される把持片 2 6 b, 2 7 b がそれぞれ突出して一体に設けられている。このように、各引張り具 2 6, 2 7 の各把持片 2 6 b, 2 7 b を引張試験機の把持部によって把持して、その一方を固定して他方に引張力を加えると、第 1 及び第 2 の各試験片 T_{21} , T_{22} の接合部 S には「せん断力」が作用し、この「せん断力」を測定することにより、接合強度を測定した。この「せん断力」は、図 1 7 におい

て、紙面に対して垂直な方向に作用する。

【0061】 また、引張試験機は、上記したインストロン型万能試験機「INSTRON 4505」を使用し、上記試験片 T_1 と同一条件の下で、ナイロン6樹脂とナイロン66樹脂に関して、本発明の第1実施例の接合助剤を使用したものと、使用しないものについて、それぞれ5回ずつ試験を行って、接合された第1及び第2の各試験片 T_{21} 、 T_{22} の「せん断力」を測定し、その測定試験結果が図18に示されている。そして、いずれの試験においても、接合された各試験片 T_{21} 、 T_{22} の「せん断（破断）部位」は、その接合部Sではなくて、各試験片 T_{21} 、 T_{22} のいずれか一方であった。ここで、ナイロン6樹脂は、ノバミッド101，3CH5（三菱エンジニアリングプラスチック社製）を使用し、ナイロン66樹脂は、ノバミッド3010SR（三菱エンジニアリングプラスチック社製）を使用した。なお、本発明の接合助剤を使用しない場合における溶着時間は、（0.4秒）では接合が不十分であったため、（0.8秒）とした。

【0062】 ナイロン6樹脂の場合には、たとえば実施例23の接合助剤を使用した場合の「平均せん断力」は（17.8 MPa）であるのに対して、これを使用しない場合の「平均せん断力」は（3.4 MPa）であり、5倍を超える「せん断力」の増加が確認できた。同様に、ナイロン66樹脂の場合には、本発明の第1実施例の接合助剤の使用により12倍を超える「せん断力」の増加が確認できた。この「せん断力（接合強度）」の増加の理論は、上述した射出成形により付加成形した試験片 T_1 の場合とほぼ同様と解される。また、本発明の他の実施例の接合助剤を用いても、接合強度の増加割合の差はあるものの、実施例23と同様に大幅な接合強度の増加があるものと推定される。

特許請求の範囲

【請求項 1】 ポリアミド樹脂成形品の接合予定面に別のポリアミド樹脂を接合する際、両者の接合強度を確保するために、前記接合予定面に塗布するポリアミド樹脂の接合助剤であって、

5 ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤に、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（1）が含まれることを特徴とするポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 2】 前記接合助剤には、ポリアミド樹脂が溶解して含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

10 【請求項 3】 前記接合助剤には、前記ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（1）の水素結合を切断する作用を維持する化合物（2）が含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

15 【請求項 4】 前記接合助剤の有機溶剤は、分子量が 120 以下である有機溶剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 5】 前記有機溶剤は複数種類よりなる有機溶剤の混合溶剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

20 【請求項 6】 前記ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物（1）は、1, 3 ジヒドロキシベンゼン（CAS 番号；RN [108-46-3]）又は／及び 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸（CAS 番号；RN [99-10-5]）であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

25 【請求項 7】 前記ポリアミド樹脂成形品は、ナイロン 6 又はナイロン 66 であって、前記接合助剤に含まれるポリアミド樹脂は、前記ポリアミド

樹脂成形品と同一であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 8】 前記接合助剤には、ポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物 (1) として、1, 3 ジヒドロキシベンゼン (CAS 番号; RN [108-46-3]) が含まれていて、1, 3 ジヒドロキシベンゼン (CAS 番号; RN [108-46-3]) の水素結合を切断する作用を維持する化合物 (2) は、3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸 (CAS 番号; RN [99-10-5]) かつ、又は / 及びサリチル酸 (CAS 番号; RN [69-72-7]) であることを特徴とする請求項 3 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 9】 前記有機溶剤は、重量%で 50 以上かつ 90 以下 であることを特徴とする請求項 4 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 10】 前記化合物 (1) は、重量%で 10 以上かつ 50 以下 であることを特徴とする請求項 6 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 11】 前記ポリアミド樹脂は、重量%で 0.005 以上かつ 1.000 以下 であることを特徴とする請求項 7 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 12】 前記有機溶剤は 2 種類よりなり、相互の比率が、重量比で 0.01 以上かつ 100 以下 であることを特徴とする請求項 5 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

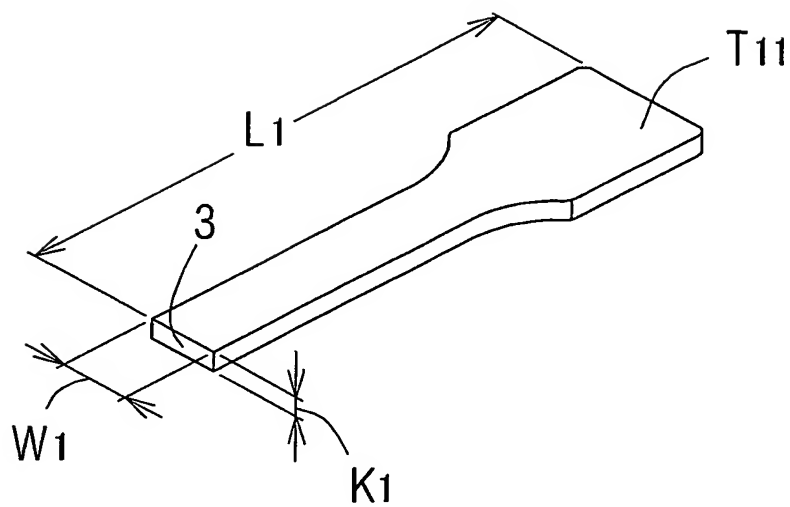
【請求項 13】 1, 3 ジヒドロキシベンゼン (CAS 番号; RN [108-46-3]) と 3, 5 ジヒドロキシベンゼンカルボン酸 (CAS 番号; RN [99-10-5]) との相互の比率は、重量比で 0.001 以上かつ 1000 以下 であることを特徴とする請求項 8 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤。

【請求項 14】 前記請求項 1 に記載のポリアミド樹脂の接合助剤を用

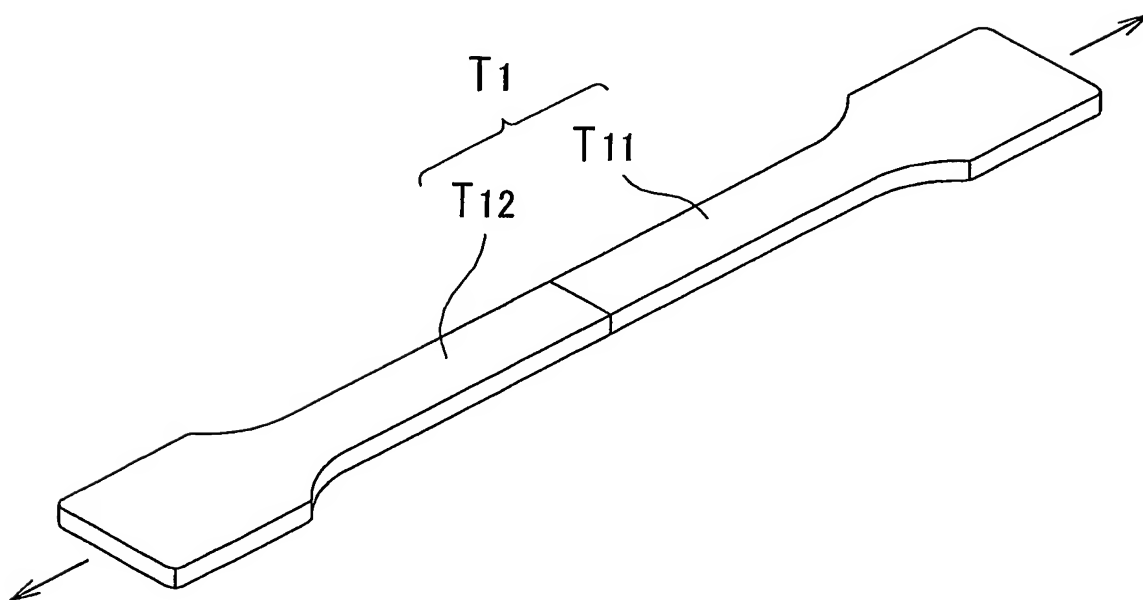
いた接合方法。

【図 1】

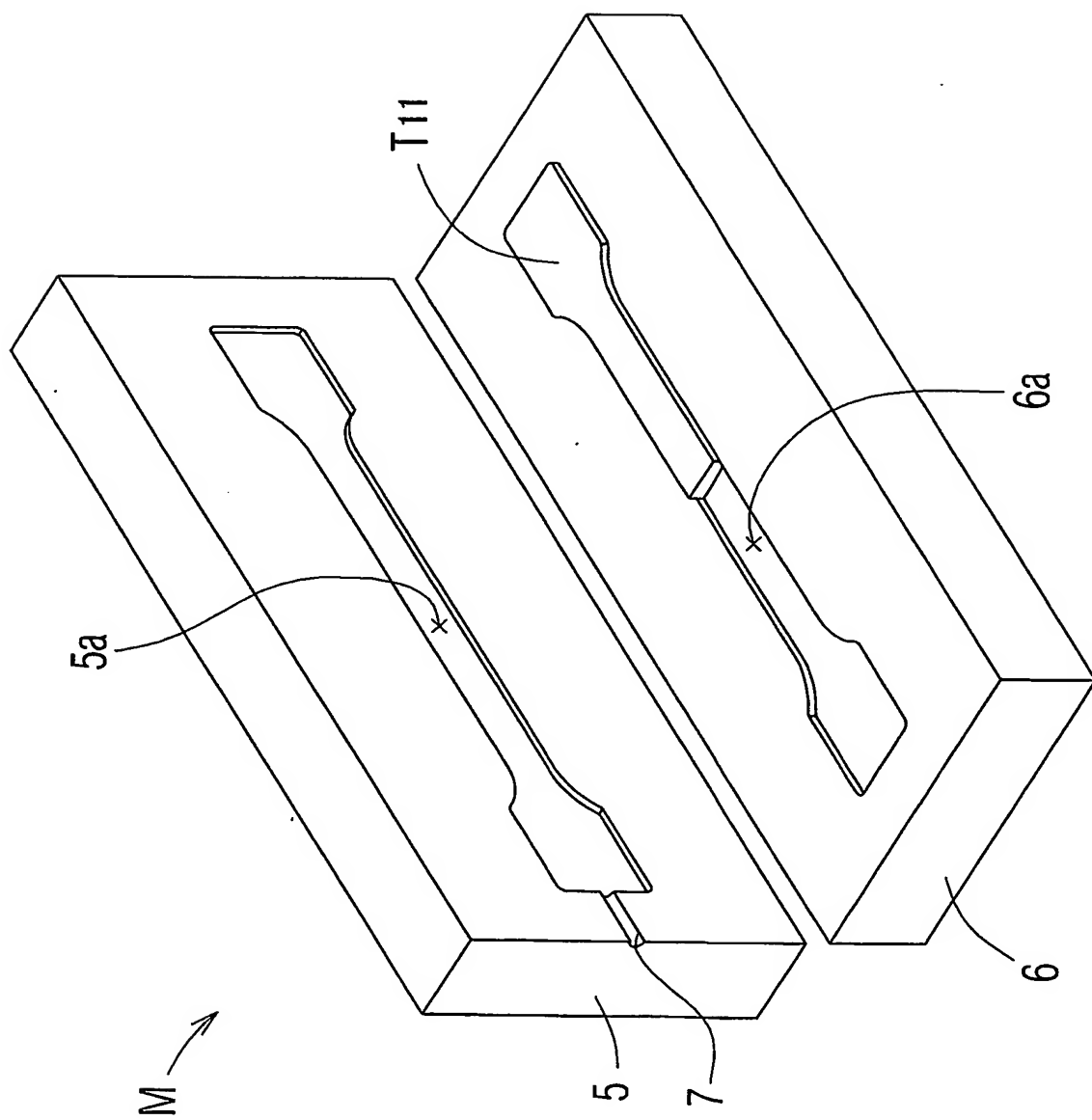
(イ)



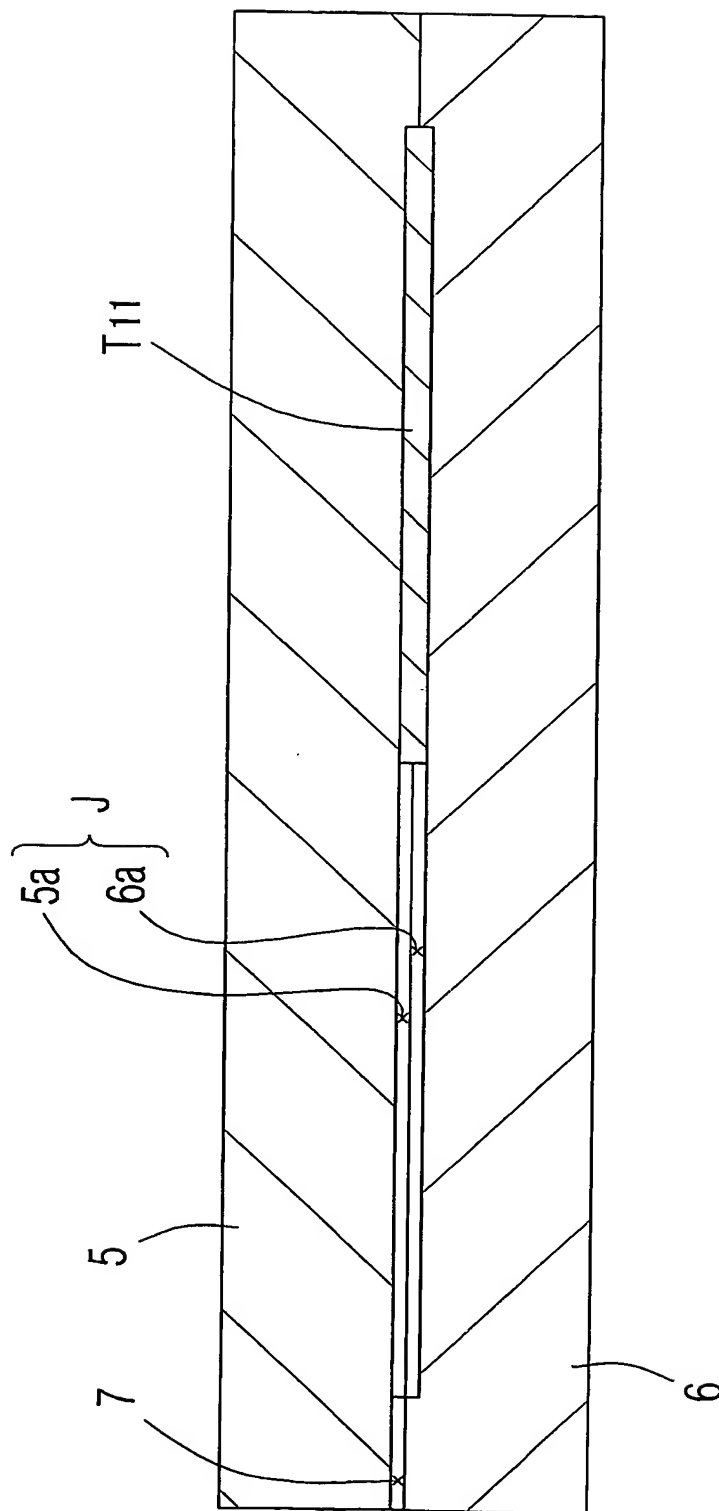
(ロ)



【図 2】



【図 3】



【図 4】

成形樹脂		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
有機溶剤	メタノール	(wt%)	70.000	80.000					70.000	57.000	80.000	57.000
	イソプロピルアルコール	(wt%)										
	アセトニトリル	(wt%)					80.000	80.000				
	アセトン	(wt%)				80.000						
	有機溶剤総和	(wt%)	70.000	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	70.000	57.000	80.000	57.000
化合物(1)	1,3,5-トリメチルベンゼン(C)	(wt%)	30.000	42.000		20.000			29.700	42.700		42.999
	3,5-ジメチル安息香酸	(wt%)			20.000		20.000				19.950	
	3,5-ジメチル安息香酸(D)	(wt%)										
化合物(2)	サリチル酸	(wt%)										0.001
	化合物総和	(wt%)	30.000	42.000	20.000	20.000	20.000	20.000	29.700	42.700	19.950	43.000
ポリアミド樹脂/ポリドン6樹脂		(wt%)							0.300	0.300	0.050	
引張り強さ		MPa	65.2	51.5	64.4	53.9	70.2	47.7	56.8	62.9	70.9	51.4
標準偏差		MPa	7.4	9.5	4.9	7.8	0.3	16.3	13.7	1.9	1.2	7.6
有機溶剤の比率												
C/D												

A : ナイロン6樹脂
B : ナイロン66樹脂

【図 5】

成形樹脂		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
有機溶剤	メタノール (wt%)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	イソプロピル アルコール (wt%)	80.000	60.000	69.000	65.000	40.000	69.000	29.000	70.000	40.000		
	アセトニトリル (wt%)			1.000	5.000	40.000	1.000	29.000	10.000	40.000	40.000	40.000
	アセトン (wt%)										40.000	
	有機溶剤総和 (wt%)	80.000	60.000	70.000	70.000	80.000	70.000	58.000	80.000	80.000	80.000	80.000
化合物(1)	1,3ジヒドロキシ ベンゼン(C)	10.000	34.920	30.000	30.000		29.700	41.993				
	3,5ジヒドロキシ 安息香酸					20.000			19.920	19.920	19.980	19.980
	3,5ジヒドロキシ 安息香酸(D)	10.000	4.920									
化合物(2)	カルボン酸 (wt%)											
	化合物総和 (wt%)	20.000	39.840	30.000	30.000	20.000	29.700	41.993	19.920	19.920	19.980	19.980
ポリアミド樹脂/アロン6樹脂			0.160				0.300	0.007	0.080	0.080	0.020	0.020
引張り強さ MPa		65.0	61.5	49.3	59.8	61.7	57.6	60.6	70.9	70.9	69.9	65.6
標準偏差 MPa		1.3	6.9	12.2	8.2	8.2	3.5	0.9	0.5	0.4	0.3	3.6
有機溶剤の比率				69.000	13.000	1.000	69.000	1.000	7.000	1.000	1.000	1.000
C/D		1.000	7.098									

A : ナイロン6樹脂
B : ナイロン66樹脂

【図 6】

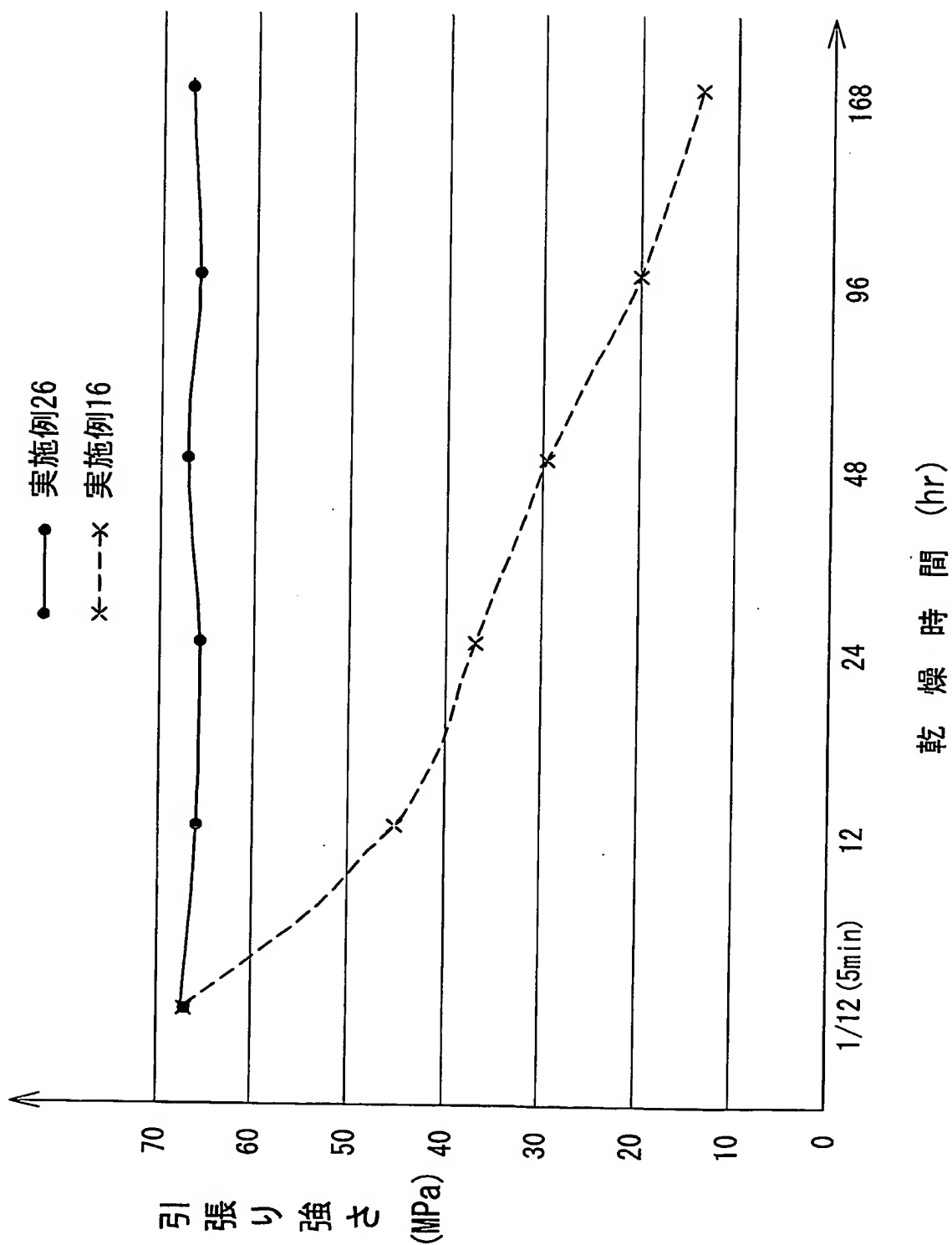
成形樹脂		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
有機溶剤	メタノール (wt%)	40.000	40.000	40.000	40.000			40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
	イソプロピル アルコール (wt%)	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	39.984	39.840
	アセトニトリル (wt%)					40.000						
	アセトン (wt%)					40.000						
	有機溶剤総和 (wt%)	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000	79.984	79.840
化合物(1)	1,3,5-トリメチル ベンゼン(C) (wt%)	10.000	2.000		9.990	9.990	9.990	9.992	9.920	10.000	10.000	10.000
	3,5-ジメチル 安息香酸 (wt%)											
化合物(2)	3,5-ジメチル 安息香酸(D) (wt%)	10.000	17.980	18.980	9.990	9.990	9.990	9.992	9.920	10.000	10.000	10.000
	サルチル酸 (wt%)											
化合物総和 (wt%)		20.000	19.980	19.980	19.980	19.980	19.980	19.984	19.840	20.000	20.000	20.000
ポリアミド樹脂/ナイロン6樹脂 (wt%)			0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.016	0.160		0.016	0.160
引張り強さ MPa		62.1	63.0	64.8	66.0	67.3	57.5	54.5	62.4	69.9	56.5	60.4
標準偏差 MPa		6.9	4.5	3.0	1.1	0.9	16.3	9.8	9.1	7.2	14.7	6.9
有機溶剤の比率		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
C/D		1.000	0.111	0.053	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

A : ナイロン6樹脂
B : ナイロン66樹脂

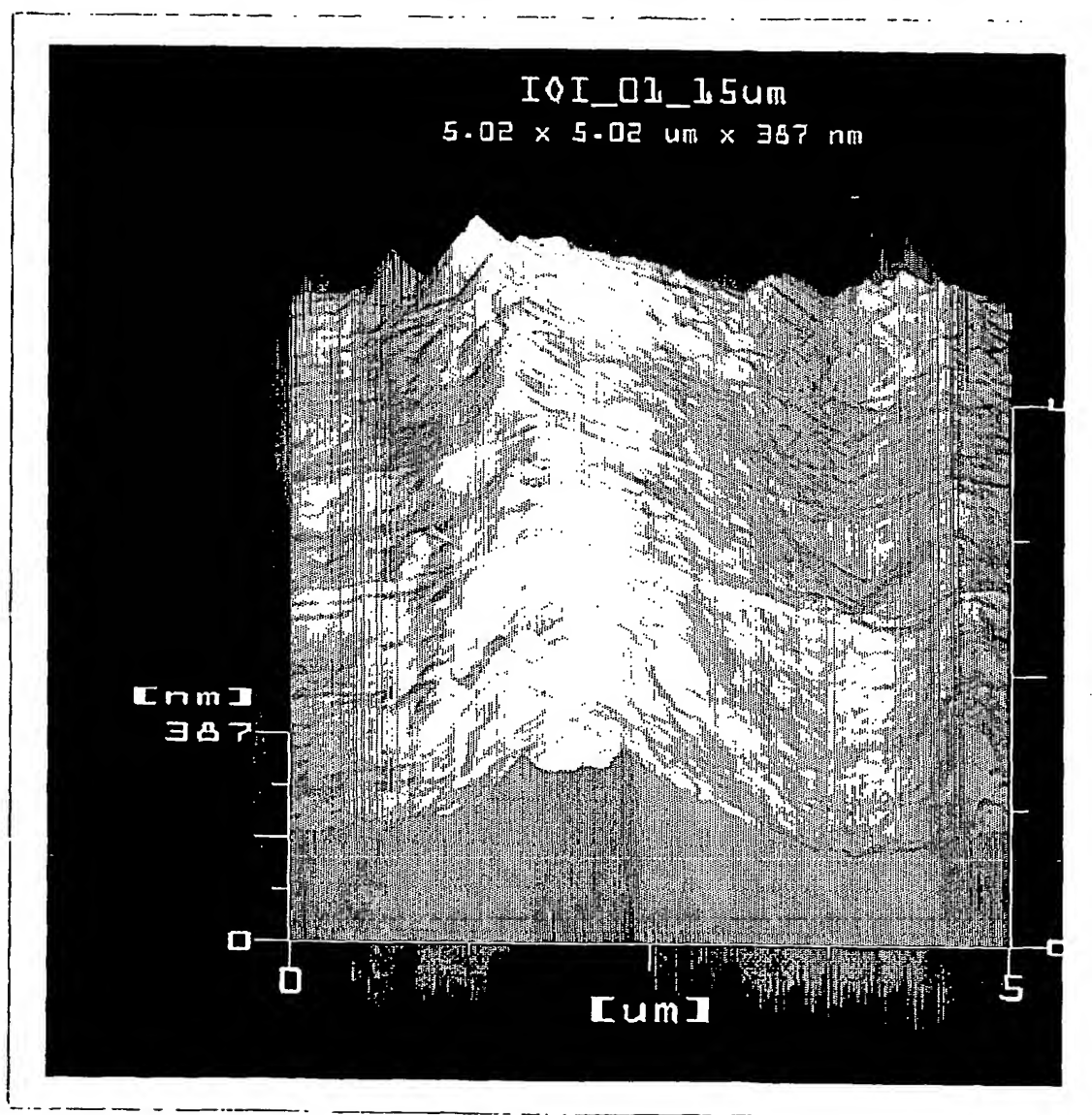
【図 7】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
成形樹脂	ナイロン6樹脂	ナイロン6樹脂	ナイロン66樹脂	ナイロン66樹脂
成形方法	一体成形	付加成形	一体成形	付加成形
接合助剤		未使用		未使用
引張り強さ(Mpa)	75.1	17.3	78.7	6.9
標準偏差(Mpa)	0.3	9.8	1.6	1.6

【図 8】

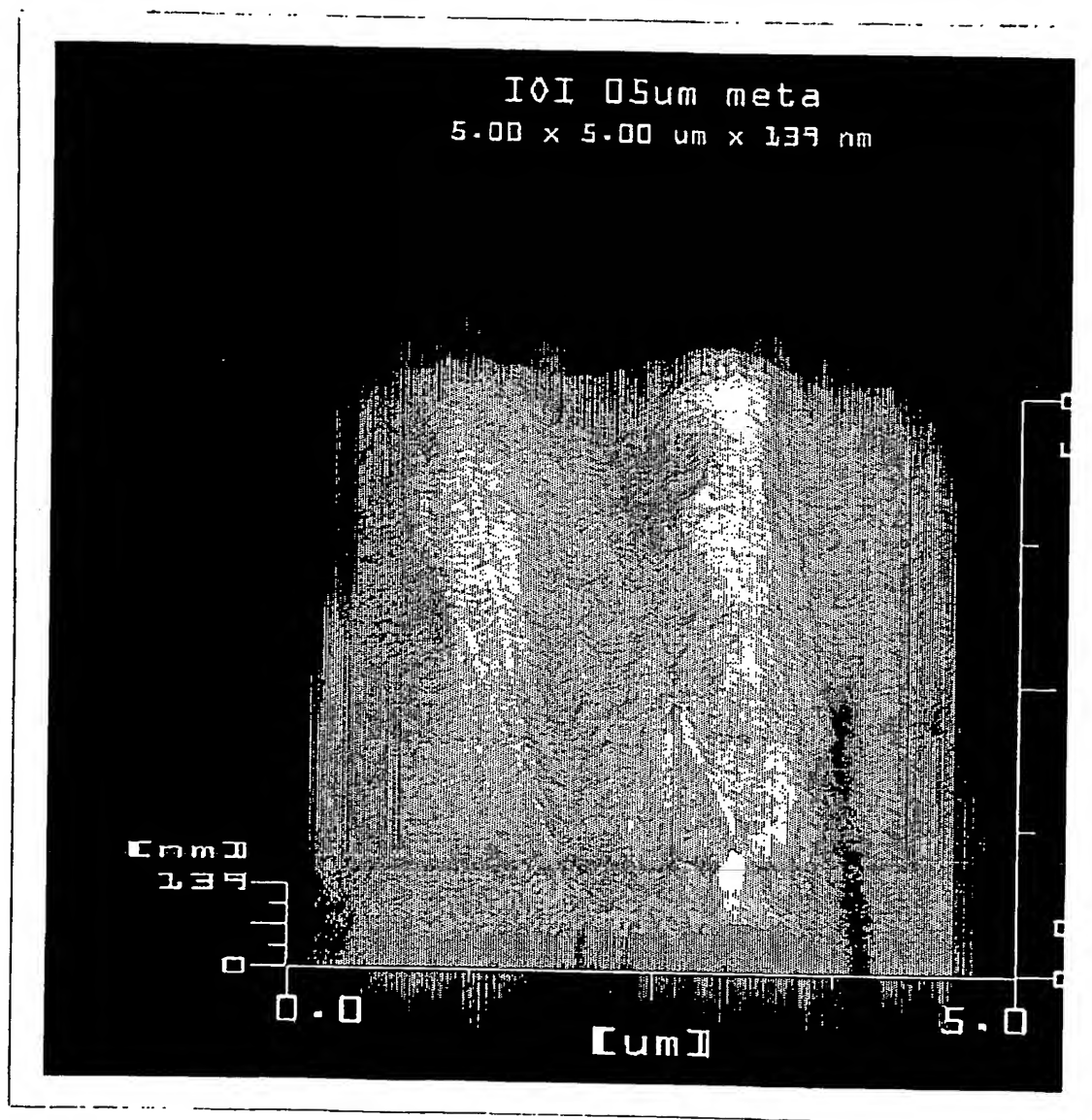


【図 9】



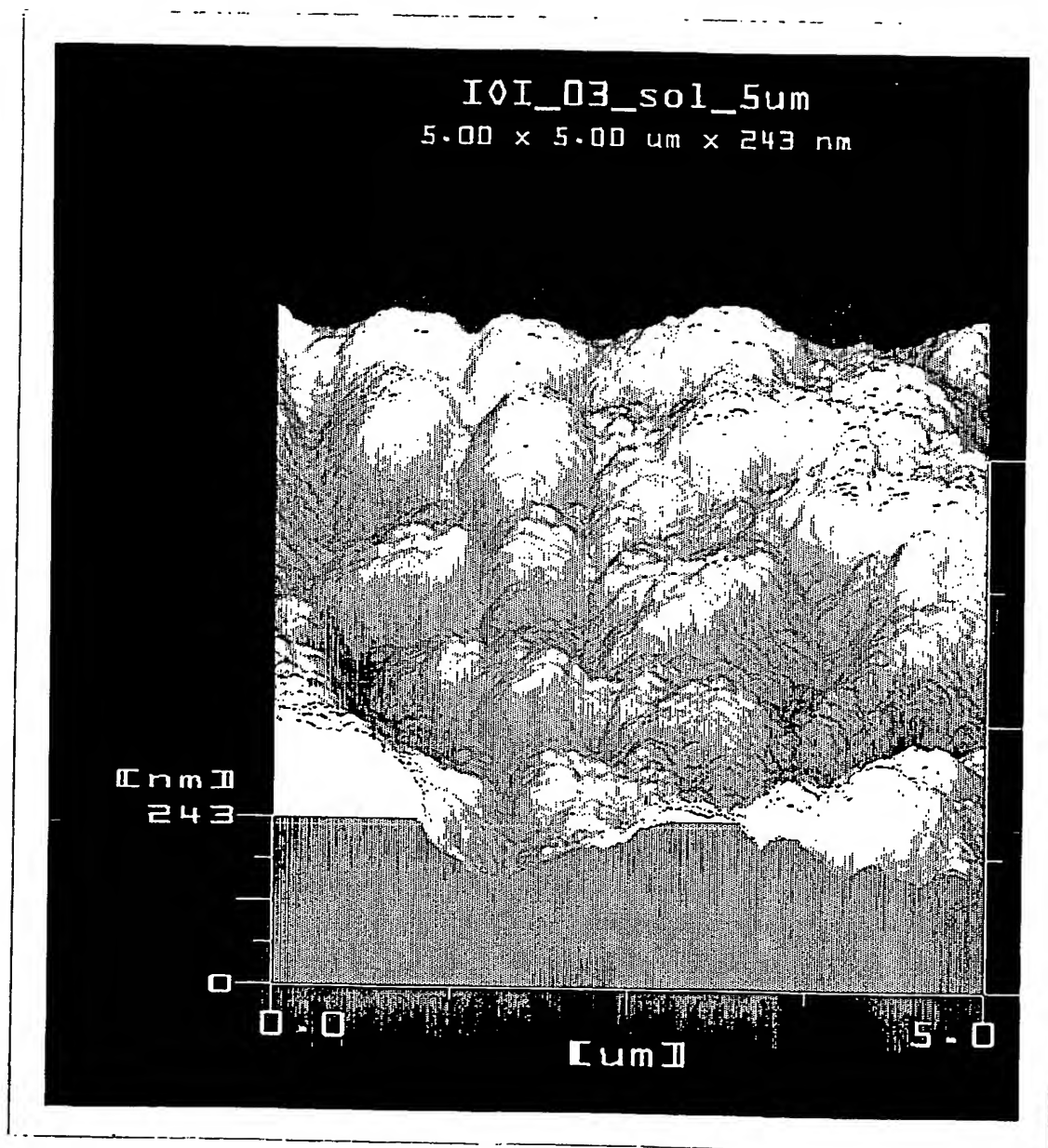
BEST AVAILABLE COPY

【図 10】



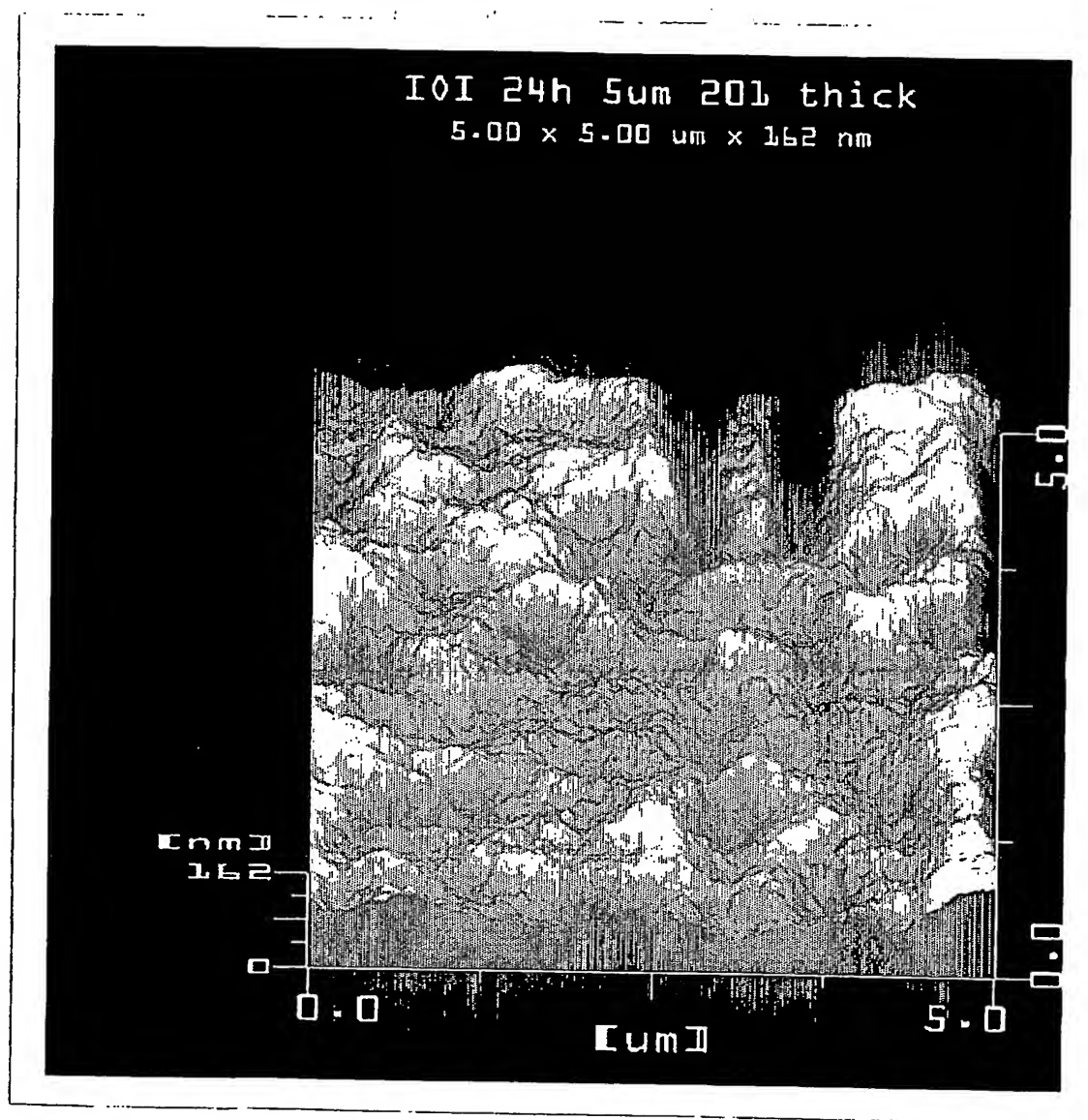
BEST AVAILABLE COPY

【図 11】

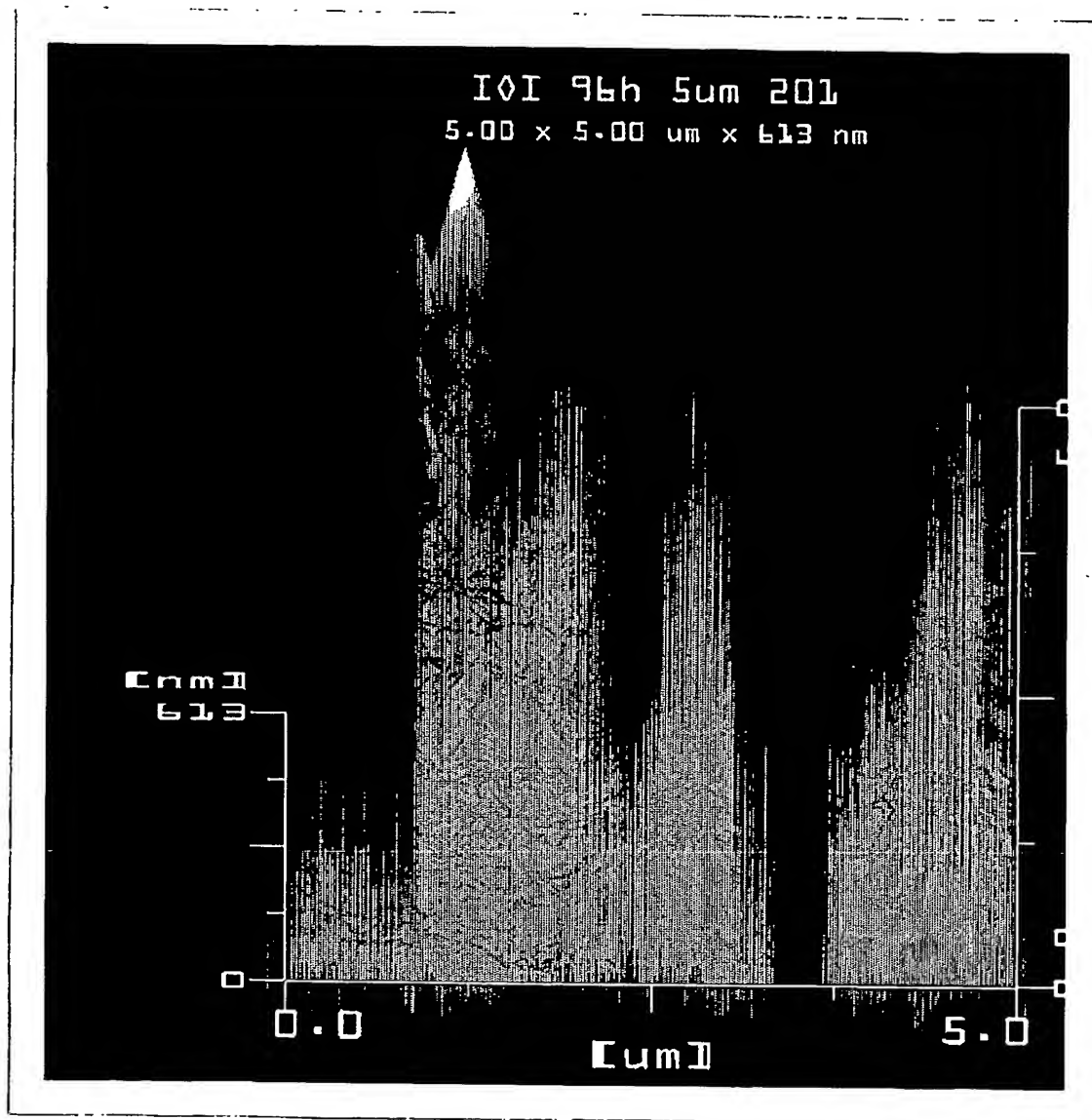


BEST AVAILABLE COPY

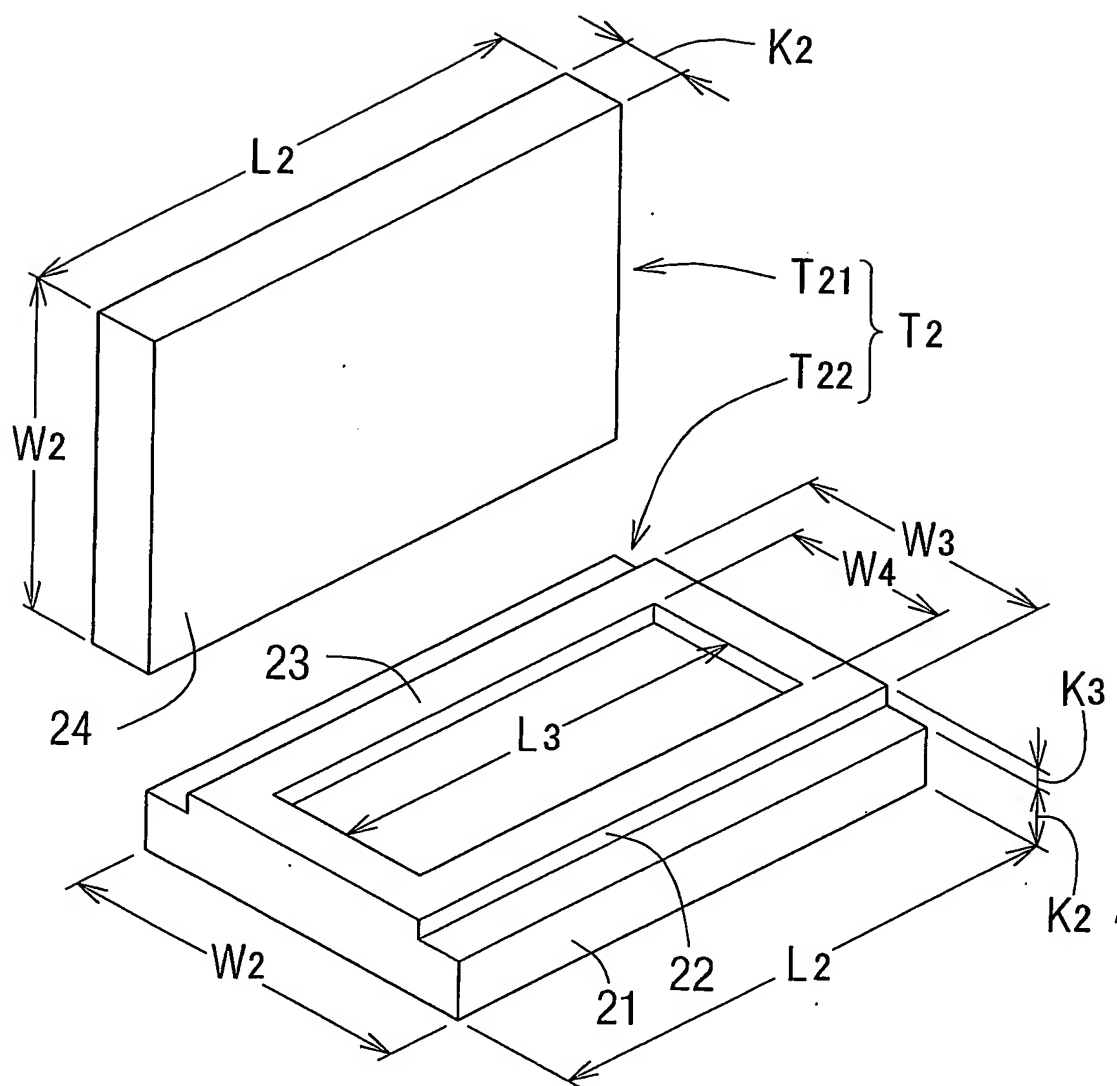
【図 12】



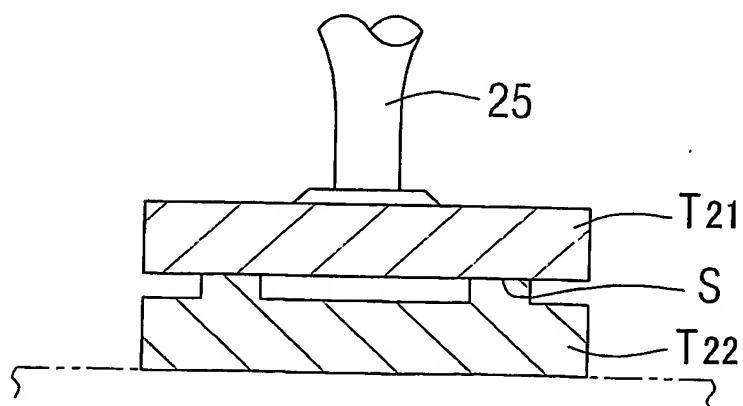
【図 13】



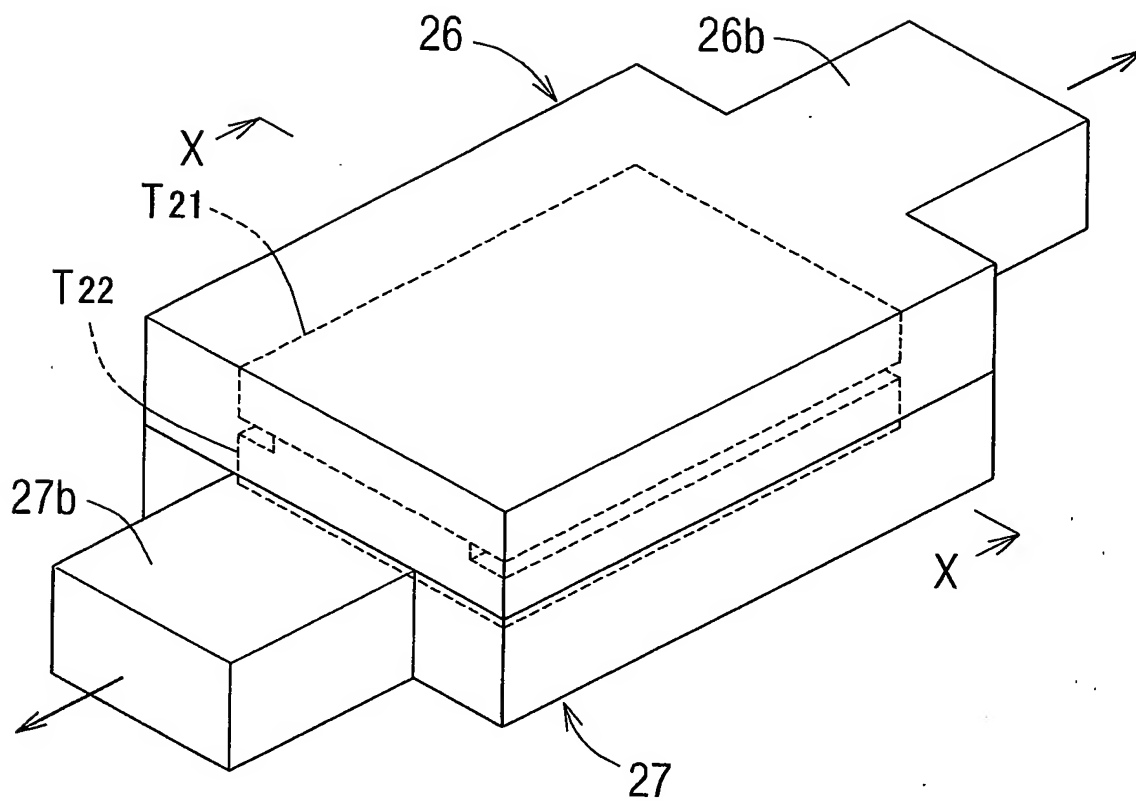
【図 14】



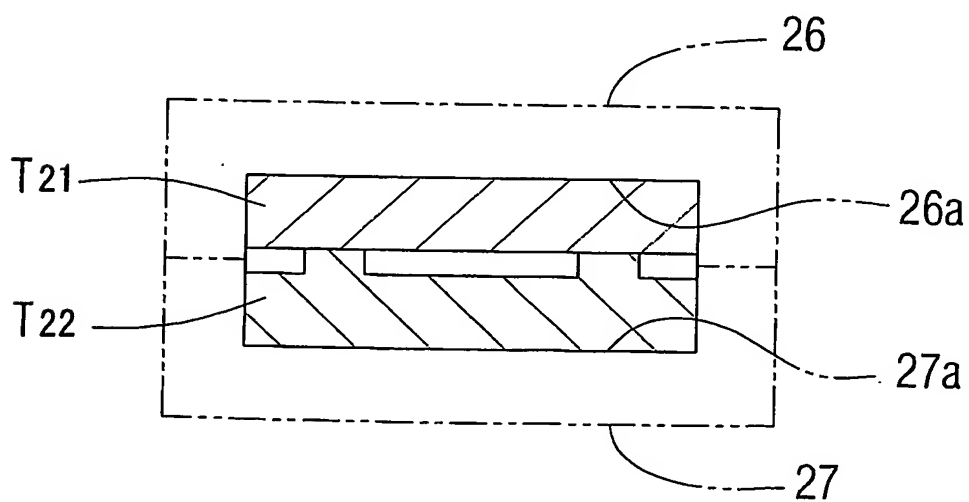
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【図 18】

試験No.	接合助剤有		接合助剤なし(比較例)	
	ナイロン6樹脂	ナイロン66樹脂	ナイロン6樹脂	ナイロン66樹脂
No. 1	21.6	18.2	2.9	1.7
No. 2	12.7	20.0	2.8	1.7
No. 3	20.1	18.0	4.1	1.1
No. 4	15.6	18.4	3.2	1.7
No. 5	19.1	15.9	3.9	1.4
平均	17.8	18.1	3.4	1.5
偏差	3.6	1.4	0.6	0.3

単位:MPa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 3933710 A1 (Habasit AG.), 19 April, 1990 (19.04.90), Patentanspruche & JP 2-186145 A	1-14
X	JP 10-88075 A (Taoka Chemical Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Par. Nos. [0002], [0016] (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16238

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-14 is the bonding aid described in claim 1, i.e., "a bonding aid for polyamide resins which, when a surface of a molded polyamide resin is to be bonded to another polyamide resin, is applied to the surface in order to ensure a strength of bonding between both, characterized by comprising: an organic solvent in which polyamide resins are soluble; and a compound (1) incorporated therein which cleaves hydrogen bonds of the molded polyamide resin while helping the dissolution." However, as a result of an international search, that common matter was found to be not novel because it is disclosed in the documents shown in the attached sheet. The common matter (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16238

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

cannot hence be regarded as a special technical feature in the meaning of Article 13.2 of the Regulations under the PCT. Any other common matter is not considered to be a special technical feature.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/16238

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09J 5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09J 5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	DE 3933710 A1 (Habasit AG) 1990. 04.19, Patentanspruche & JP 2-186145 A	1-14
X	JP 10-88075 A (田岡化学工業株式会社) 1998. 04.07, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 - 14 に共通な事項は、請求の範囲 1 に記載された「ポリアミド樹脂成形品の接合予定面に別のポリアミド樹脂を接合する際、両者の接合強度を確保するために、前記接合予定面に塗布するポリアミド樹脂の接合助剤であって、ポリアミド樹脂を溶解可能な有機溶剤に、その溶解を助けながらポリアミド樹脂成形品の水素結合を切断する化合物 (1) が含まれることを特徴とするポリアミド樹脂の接合助剤」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されているものであり、新規性を有さず、PCT 施行規則 13.2 における特別な技術的特徴であるとは認められないし、他に特別な技術的特徴となりうる共通事項が存在するものとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。